

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-290873

(43)Date of publication of application : 18.10.1994

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/26

(21)Application number : 05-076021

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 02.04.1993

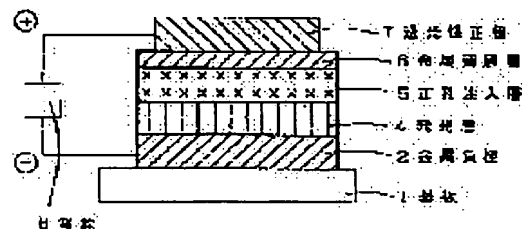
(72)Inventor : SHIRAISHI YOTARO  
NABETA OSAMU

## (54) ORGANIC THIN FILM TYPE LIGHT EMITTING ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent an organic thin film layer from being turned into a bound object and stabilize the light emitting performance when a light emitting element of EL type is formed from an organic thin film, by forming an organic thin film layer from a light emission layer and electric charge implanting layer, and absorbing dispersively in a metal thin film layer a high energy which is to be impressed when a transparent positive electrode film formation is conducted.

**CONSTITUTION:** Through a thin metal film layer 6, a transparent positive electrode 7 is laminated on a light emission layer 4 consisting of an organic thin film so that a light emitting element is accomplished. A high energy at this time of film formation for a positive electrode 7 according to the described construction, is absorbed dispersively in the metal thin film layer 6 so that the light emission layer 4 is prevented from being turned into a bound object, and thereby drop of film quality of the layer 4 is avoided. Concretely described, the light emitting element is composed of insulative base board 1 of glass, etc., metal negative electrode 2, electron implantation layer 3, light emission layer 4, positive electrode implantation layer 5, thin metal film layer 6, transparent positive electrode 7, and power supply 8. The thin metal film layer 6 is made of platinum, gold, silver, etc., for enhancing the tight attachment with the implantation layer 5 which serves as an underlay, while the positive electrode 7 is formed from a transparent conductive film such as indium tin oxide.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3189480

[Date of registration] 18.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-290873

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-76021

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 白石 洋太郎

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 鍋田 修

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

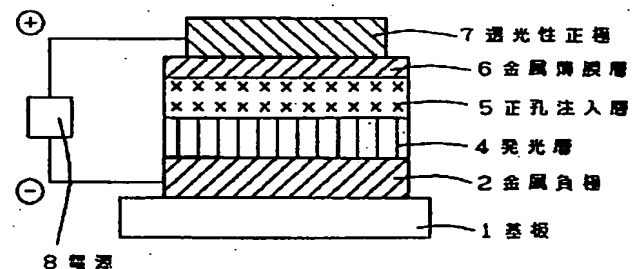
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57)【要約】

【目的】発光安定性に優れた有機薄膜発光素子を得る。

【構成】有機薄膜層の上に金属薄膜層6を介して透光性正極7を積層して有機薄膜発光素子を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機薄膜を用いる電場発光素子であって、

- (1) 絶縁性支持体と、
- (2) 金属負極と、
- (3) 有機薄膜層と、
- (4) 金属薄膜層と、
- (5) 透光性正極とを包含し、

絶縁性支持体は素子の支持体であり、

有機薄膜層は発光層と電荷注入層のうちの少なくとも発光層からなり、

金属負極と透光性正極は有機薄膜層に電場を印加して発光層を光らせ、

金属薄膜層は発光層からの光を透過して透光性正極に導き、

絶縁性支持体の上には金属負極と、有機薄膜層と、金属薄膜層と、透光性正極が順次積層されるものであることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項2】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、電荷注入層は正孔注入層であり、金属薄膜層と発光層の間に設けられることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項3】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、電荷注入層は電子注入層であり金属負極と発光層の間に設けられることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項4】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、電荷注入層は正孔注入層と電子注入層であり、正孔注入層は金属薄膜層と発光層の間に、また電子注入層は金属負極と発光層の間に設けられることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項5】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、金属薄膜層は白金または金からなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項6】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、金属薄膜層は異種金属の積層体であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は有機薄膜発光素子の積層構造に係り、特に有機薄膜層と透光性正極の二層に係る積層構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のブラウン管に代わるフラットディスプレイの需要の急増に伴い、各種表示素子の開発及び実用化が精力的に進められている。エレクトロルミネセンス素子（電場発光素子）もこうしたニーズに即するものであり、特に全固体の自発発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度及び高視認性により注目を集めている。現在、実用化されているものは、発光層にZnS/Mn系を用いた無機材料からなる電場発光素子である。しかるに、この種の無機電場発光素子は発光に必

要な駆動電圧が100V以上と高いため駆動方法が複雑となり製造コストが高いといった問題点がある。また、青色発光の効率が低いため、フルカラー化が困難である。これに対して、有機材料を用いた薄膜電場発光素子（以下有機薄膜発光素子という）は、発光に必要な駆動電圧が大幅に低減でき、かつ各種発光材料の適用によりフルカラー化の可能性を十分に持つことから、近年研究が活発化している。

【0003】特に、電極／正孔注入層／発光層／電極からなる積層型において、発光剤にトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを、正孔注入剤に1,1-ビス（4-N,N-ジトリルアミノフェニル）シクロヘキサンを用いることにより、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の輝度を得られたという報告がなされて以来開発に拍車かけられた（Appl.Phys.Lett. 51, 913, (1987)）。

【0004】図5は従来の有機薄膜発光素子を示す断面図である。絶縁性基板1の上に透光性正極7、正孔注入層5、発光層4、電子注入層3そして金属負極2が積層される。8は電源である。正孔注入層5、発光層4、電子注入層3は有機物質を用いて成膜される。透光性正極7はインジウムスズ酸化物ITOや酸化亜鉛等を用いて形成される。

【0005】金属負極2は仕事函数の小さい金属、合金、積層体が用いられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述の従来の有機薄膜発光素子においては絶縁性基板上のインジウムスズ酸化物ITO正極の表面平滑性が悪いために正極上に形成される有機層に膜質の低下や界面の乱れが発生し有機薄膜発光素子の発光安定性や発光効率が阻害されるという問題があった。また負極が環境に晒されるために酸化や剥離を起こしそのためにダークスポットなど非発光欠陥が生じるといった問題があった。

【0007】図6は従来の異なる有機薄膜発光素子を示す断面図である。これは前記した従来の有機薄膜発光素子とは積層順序が逆となっている。このような構成の有機薄膜発光素子においては絶縁性支持体1上の金属負極は表面平滑性が良好であるために金属負極上の有機薄膜層の膜質は良質である。さらに金属負極は有機薄膜層によって保護される形となっており、酸化や剥離等の不安定要因が除かれる。最上層の透光性正極は酸化物であり、耐環境性は高い。

【0008】しかしながらこのような逆構造の有機薄膜発光素子においては透光性正極の成膜に際して高いエネルギーが有機薄膜層に印加されるため有機薄膜層に凝集や結晶化が起こり、有機薄膜層の膜厚が不均一化して膜質の低下を生じ、電界分布にアンバランスを生じて発光欠陥が生じるといった問題があった。またこの電界分布のアンバランスは局所的な発熱を起こし、このために透光性

正極が有機薄膜層から剥離するに至るという問題もあった。

【0009】この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は逆構造の有機薄膜発光素子において有機薄膜層の膜質の低下を防止して発光安定性に優れた有機薄膜発光素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば有機薄膜を用いる電場発光素子であって、(1)絶縁性支持体と、(2)金属負極と、(3)有機薄膜層と、(4)金属薄膜層と、(5)透光性正極とを包含し、絶縁性支持体は素子の支持体であり、有機薄膜層は発光層と電荷注入層のうちの少なくとも発光層からなり、金属負極と透光性正極は有機薄膜層に電場を印加して発光層を光らせ、金属薄膜層は発光層からの光を透過して透光性正極に導き、絶縁性支持体の上に金属負極と、有機薄膜層と、金属薄膜層と、透光性正極が順次積層されるものであることにより達成される。

【0011】

【作用】透光性正極成膜時に印加される高いエネルギーは金属薄膜層に吸収分散される。そのために有機薄膜層の結晶化が防止される。

【0012】

【実施例】図1はこの発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。図2はこの発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。図3はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。

【0013】図4はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。1は絶縁性基板、2は金属負極、3は電子注入層、4は発光層、5は

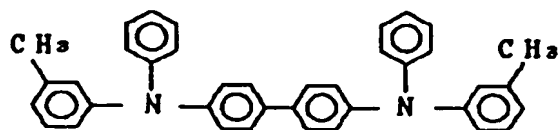
正孔注入層、6は金属薄膜層、7は透光性正極、8は電源である。絶縁性基板1は素子の支持体でガラス、樹脂等が用いられる。透光性正極7は効率良く正孔を注入し、低抵抗で発光の極大波長で透明で環境安定性が高いことが必要である。透光性正極としてはインジウムスズ酸化物(ITO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)等の透明導電膜が用いられる。成膜方法は抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ法により形成する。該透光性正極7は、透明性を持たせるために、10~500nmの厚さにすることが望ましい。

【0014】金属薄膜層6は発光層4または正孔注入層5の上に抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ法により形成する。金属薄膜層6の材料としては正孔の注入性、下地となる正孔注入層5または発光層4への密着性等の観点から白金、金、銀、ニッケル、銅およびこれらの合金または積層体が適当である。金属薄膜層の膜厚は発光の極大波長に対する透過率が80%を超えることが望ましい。

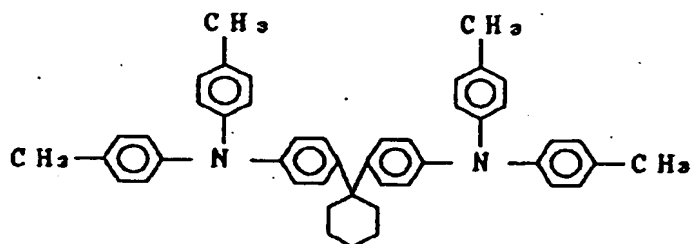
【0015】正孔注入層5は正孔を効率良く輸送し、且つ注入することが必要で発光した光の発光極大波長領域においてできるだけ透明であることが望ましい。成膜方法としてスピンコート、キャスト、LB法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着等があるが抵抗加熱蒸着が一般的である。膜厚は10~500nmの厚さであり好適には10ないし100nmである。正孔注入物質としては化学式(I-1)ないし化学式(I-7)に示す有機物質またはその誘導体のうち少なくとも一種類を成分とする。代表的な正孔注入物質が以下に示される。

【0016】

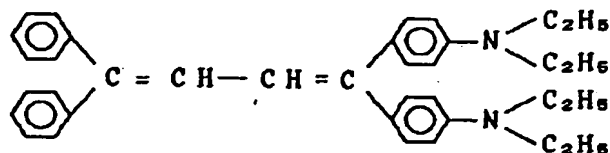
【化1】



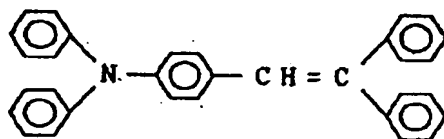
(I-1)



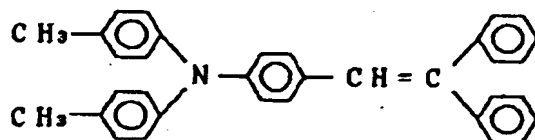
(I-2)



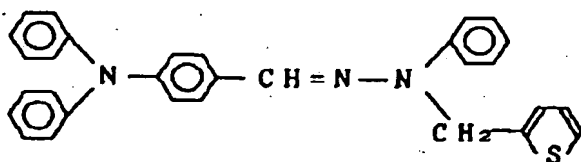
(I-3)



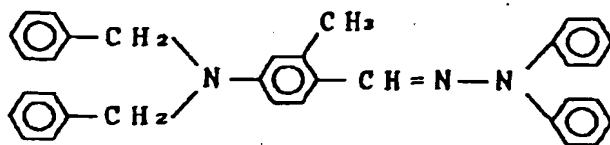
(I-4)



(I-5)



(I-6)



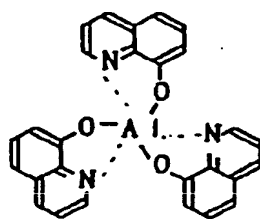
(I-7)

【0017】発光層4は正孔注入層または透光性正極から注入された正孔と、金属負極または電子注入層より注入された電子の再結合により効率良く発光を行う。成膜方法はスピンコート、キャスト、LB法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線エビタキシ等があるが抵抗加熱蒸着、分子線エビタキシが好ましい。膜厚は1

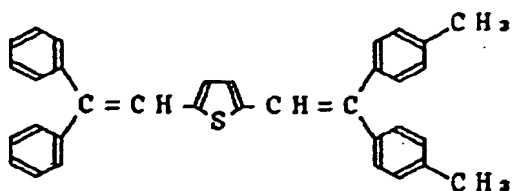
0ないし500nmであるが好適には10ないし100nmである。発光物質としては化学式(II-1)ないし化学式(II-5)に示すような有機物質またはその誘導体の少なくとも一種類が用いられる。

【0018】

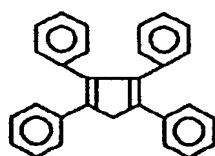
【化2】



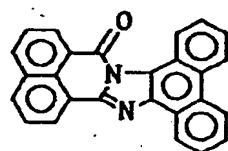
(II-1)



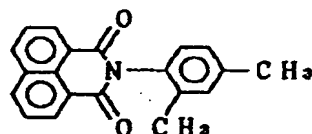
(II-2)



(II-3)



(II-4)



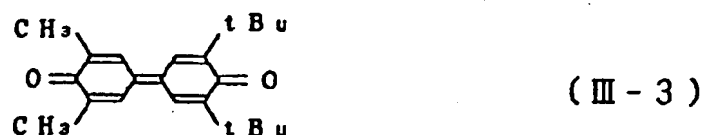
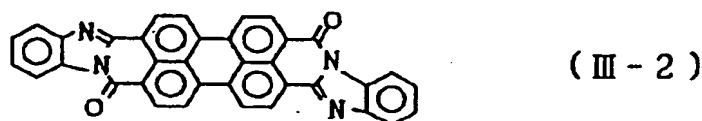
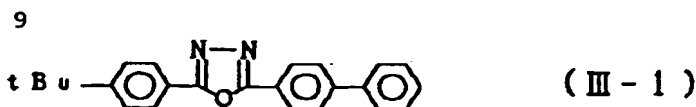
(II-5)

【0019】金属負極2は電子を効率良く有機層に注入することが必要である。成膜方法としては抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ法が用いられる。金属負極用材料としては、仕事関数の小さいMg, Ag, In, Ca, Al等およびこれらの合金、積層体等が用いられる。電子注入層3は電子を効率良く輸送し、且つ注入することが必要で発光した光の発光極大波長領域においてできるだけ透明であることが望ましい。成膜方法としてスピンコート、キャスト、LB法、抵抗加熱

蒸着、電子ビーム蒸着等があるが抵抗加熱蒸着が一般的である。膜厚は5~500nmの厚さであり好適には10ないし100nmである。電子注入層質としては化学式(III-1)ないし化学式(III-3)に示すような有機物質またはその誘導体のうち少なくとも一種類が用いられる。代表的な電子注入層質が以下に示される。

【0020】

【化3】



## 【0021】実施例1

膜厚約100nmのMgIn金属負極を設けた厚さ1.1mmのガラス基板上に、図1に示すように発光層4、正孔注入層5を順次成膜した。発光層には上記化学式(II-1)に示す発光物質を用いて抵抗加熱蒸着方式により70nm厚さに成膜した。正孔注入層5は化学式(I-1)に示す化合物を用いて抵抗加熱蒸着方式により50nm厚さに成膜した。金属薄膜層6として白金、金、銀または銅を電子ビーム蒸着法により10nm厚さに成膜した。以上の成膜方法は $1\sim5\times10^{-4}$ Paの真空度を維持して行った。最後に透光性正極としてインジウムスズ酸化物ITOを酸素ガスのもとで電子ビーム蒸着法により100nm厚さに成膜した。

比較例1

\* 金属薄膜層がないこと、積層の順序が逆であること以外は実施例1と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。

比較例2

金属薄膜層がないこと以外は実施例1と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。

【0022】以上のようにして調製した有機薄膜発光素子に直流電圧を印加して連続駆動した。駆動電圧は初期輝度が $200\text{cd/m}^2$ となるように調整した。発光安定性の目安として素子の発光輝度が初期の $1/2$ になるまでの時間を輝度半減寿命と定義した。また発光欠陥の有無を初期と1000h後において測定した。結果が表1に示される。

【0023】

\* 【表1】

	金属薄膜層	相対輝度半減寿命 (h)	発光欠陥の有無	
			初期	1000h後
実施例1	白金	31	なし	なし
	金	26		
	銀	8		
	銅	6		
比較例1	なし	1	なし	あり
比較例2	なし	0	発光せず	発光せず

発光欠陥は肉眼で観察される。また輝度は測定器を用いて測定される。輝度半減寿命と発光欠陥とは必ずしも一致するものではない。金属薄膜層に白金または金を用いることにより輝度半減時間が最大で31倍になった。ま

た1000hの連続駆動後においても発光欠陥は検知されない。

実施例2

膜厚約100nmのMgIn金属負極を設けた厚さ1.1mm



mのガラス基板上に、図2に示すように発光層4を成膜した。発光層には上記化学式(II-1)に示す発光物質を用いて抵抗加熱蒸着方式により70nm厚さに成膜した。金属薄膜層6として白金、金、銀または銅を電子ビーム蒸着法により10nm成膜した。以上の成膜方法は $1 \sim 5 \times 10^{-3}$  Paの真空度を維持して行った。最後に透光性正極7としてインジウムスズ酸化物ITOを酸素ガスのもとで電子ビーム蒸着法により100nm成膜した。

## 比較例3

金属薄膜層がないこと、積層の順序が逆であること以外は実施例2と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。\*

10

## \* 比較例4

金属薄膜層がないこと以外は実施例2と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。

【0024】以上のようにして調製した有機薄膜発光素子に直流電圧を印加して連続駆動した。駆動電圧は初期輝度が $200 \text{ cd/m}^2$  となるように調整した。発光安定性の目安として素子の発光輝度が初期の $1/2$ になるまでの時間を輝度半減寿命と定義した。また発光欠陥の有無を初期と1000h後において測定した。結果が表2に示される。

【0025】

【表2】

	金属薄膜層	相対輝度半減寿命 (h)	発光欠陥の有無	
			初期	1000h後
実施例2	白金	34	なし	なし
	金	28		
	銀	7		
	銅	5		
比較例3	なし	1	なし	あり
比較例4	なし	2	あり	発光消滅

金属薄膜層に白金または金を用いることにより輝度半減時間が最大で3.4倍になった。また1000hの連続駆動後においても発光欠陥は検知されない。

## 実施例3

膜厚約100nmのMgIn金属負極を設けた厚さ1.1mmのガラス基板上に、図3に示すように電子注入層3、発光層4を成膜した。電子注入層3は化学式(III-1)に示す化合物を用い抵抗加熱蒸着法により50nmの厚さに成膜した。発光層4には上記化学式(II-1)に示す発光物質を用いて抵抗加熱蒸着方式により70nm厚さに成膜した。金属薄膜層6として白金、金、銀または銅を電子ビーム蒸着法により10nm成膜した。以上の成膜方法は $1 \sim 5 \times 10^{-3}$  Paの真空度を維持して行った。最後に透光性正極7としてインジウムスズ酸化物ITOを酸素ガスのもとで電子ビーム蒸着法により100nm成膜した。

## 比較例5

金属薄膜層がないこと、積層の順序が逆であること以外は実施例3と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。

30

## 比較例6

金属薄膜層がないこと以外は実施例3と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。

【0026】以上のようにして調製した有機薄膜発光素子に直流電圧を印加して連続駆動した。駆動電圧は初期輝度が $200 \text{ cd/m}^2$  となるように調整した。発光安定性の目安として素子の発光輝度が初期の $1/2$ になるまでの時間を輝度半減寿命と定義した。また発光欠陥の有無を初期と1000h後において測定した。結果が表3に示される。

【0027】

【表3】

40

	金属薄膜層	相対輝度半減寿命 (h)	発光欠陥の有無	
			初期	1000h後
実施例3	白金	30	なし	なし
	金	29		
	銀	7		
	銅	4		
比較例5	なし	1	なし	あり
比較例6	なし	2	あり	発光消滅

金属薄膜層に白金または金を用いることにより輝度半減時間が最大で30倍になった。また1000hの連続駆動後においても発光欠陥は検知されない。

#### 実施例4

膜厚約100nmのMgIn金属負極を設けた厚さ1.1mmのガラス基板上に、図4に示すように電子注入層3、  
20 発光層4、正孔注入層5を成膜した。電子注入層3は化学式(III-1)に示す化合物を用い抵抗加熱蒸着法により50nmの厚さに成膜した。発光層4には上記化学式(II-1)に示す発光物質を用いて抵抗加熱蒸着方式により70nm厚さに成膜した。正孔注入層5は化学式(I-1)に示す化合物を用い、抵抗加熱蒸着法により50nmの厚さに成膜した。金属薄膜層6として白金、金、銀または銅を電子ビーム蒸着法により10nm成膜した。以上の成膜方法は $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ Paの真空度を維持して行った。最後に透光性正極7としてインジウム  
30 スズ酸化物ITOを酸素ガスのもとで電子ビーム蒸着法に\*

\*より100nm成膜した。

#### 比較例8

金属薄膜層がないこと、積層の順序が逆であること以外は実施例4と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。

#### 比較例7

20 金属薄膜層がないこと以外は実施例4と同様にして有機薄膜発光素子を作成した。

【0028】以上のようにして調製した有機薄膜発光素子に直流電圧を印加して連続駆動した。駆動電圧は初期輝度が $200 \text{ cd/m}^2$ となるように調整した。発光安定性の目安として素子の発光輝度が初期の $1/2$ になるまでの時間を輝度半減寿命と定義した。また発光欠陥の有無を初期と1000h後において測定した。結果が表4に示される。

【0029】

30 【表4】

	金属薄膜層	相対輝度半減寿命 (h)	発光欠陥の有無	
			初期	1000h後
実施例4	白金	27	なし	なし
	金	23		
	銀	5		
	銅	3		
比較例7	なし	1	なし	あり
比較例8	なし	0	発光せず	発光せず

金属薄膜層に白金または金を用いることにより輝度半減時間が最大で27倍になった。また1000hの連続駆動後においても発光欠陥は検知されない。

【0030】

【発明の効果】この発明によれば有機薄膜を用いる電場

発光素子であって、(1)絶縁性支持体と、(2)金属負極と、(3)有機薄膜層と、(4)金属薄膜層と、

(5)透光性正極とを包含し、絶縁性支持体は素子の支持体であり、有機薄膜層は発光層と電荷注入層のうちの少なくとも発光層からなり、金属負極と透光性正極は有

機薄膜層に電場を印加して発光層を光らせ、金属薄膜層は発光層からの光を透過して透光性正極に導き、絶縁性支持体の上に金属負極と、有機薄膜層と、金属薄膜層と、透光性正極が順次積層されるものであるとするので透光性正極成膜時に印加される高いエネルギーは金属薄膜層に吸収分散される。そのために有機薄膜層の膜質の低下がなくなり、発光欠陥の発生が防止され、発光安定性に優れた有機薄膜発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図2】この発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図3】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜\*

\* 発光素子を示す断面図

【図4】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

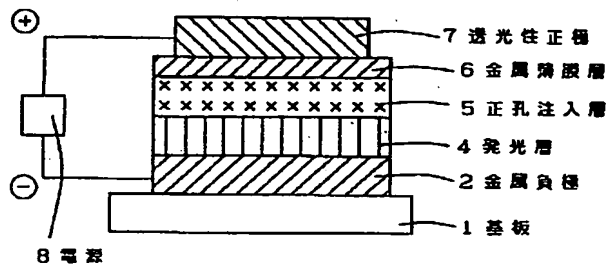
【図5】従来の有機薄膜発光素子を示す断面図

【図6】従来の異なる有機薄膜発光素子を示す断面図

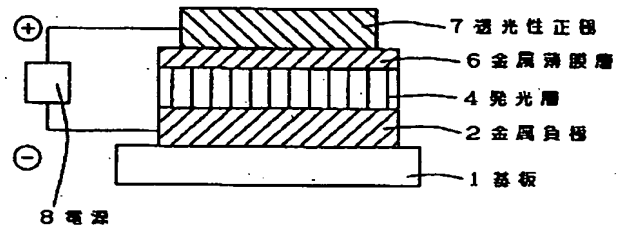
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 金属負極
- 3 電子注入層
- 4 発光層
- 5 正孔注入層
- 6 金属薄膜層
- 7 透光性正極
- 8 電源

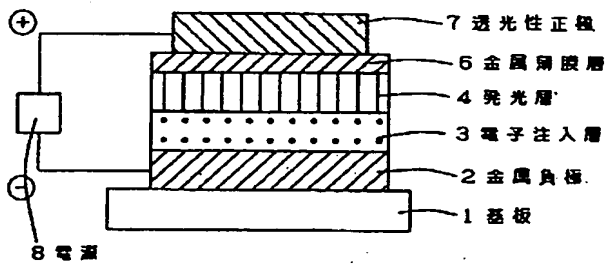
【図1】



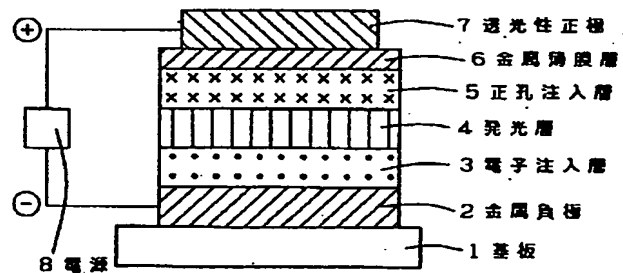
【図2】



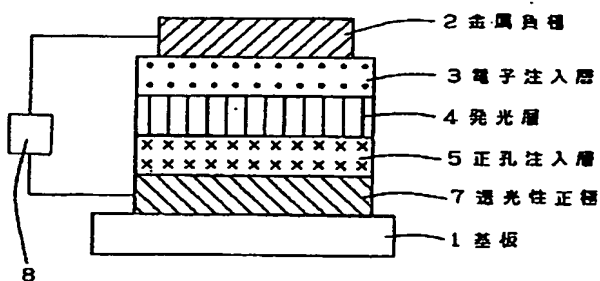
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

